Zur Frage
nach den
elektrochemischen Grundlagen
der
Metallkorrosion.

Von
Johannes Eckell.

W. J. Beckers Graphische Kunstanstalt, Marburg-Lahn

Zur Frage nach den elektrochemiſchen Grundlagen der Metallkorrosion.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophiſchen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Johannes Eckell
aus Hagen i. Westfalen.

Marburg
1927

W. J. Beckers Graphiſche Kunstanstalt, Marburg-Lahn

suchung, die mit einem Ausfällen des Fremdmetalls auf der Zinkoberfläche arbeitet, ein anderer prinzipieller Einwand, nämlich der, daß dieses Verfahren gleichbedeutend ist mit einer Anätzung der Zinkplatte. Die eigenen Untersuchungen Centnerszwer's haben ja dargetan, in wie hohem Grade die Geschwindigkeit der Zinkauflösung von der Oberflächenbehandlung abhängig ist. Somit können auf diesem Wege wohl einigermaßen übereinstimmende Parallelversuche erhalten werden, es fehlt aber jede Vergleichsmöglichkeit mit Versuchen, die mit anderen Kombinationsmetallen angestellt worden sind. Auf diesem Gedankengange aber basierte gerade die Centnerszwer'sche Prüfung der Palmaer'schen Funktion. Ich glaube dargelegt zu haben, daß Centnerszwer so zwangsläufig zu seinem unter I wiedergegebenen Resultat kommen mußte.

Die Versuche mit Legierungen scheiden eigentlich sofort aus, da infolge Mischkristallbildung neue Unbekannte in Form der Abhängigkeit der Überspannung von der jeweiligen Zusammensetzung der Legierungen auftreten. Ferner könnten Erscheinungen, wie die Tammann'sche Resistenzgrenze, sich bemerkbar machen, die bei der völligen Unkenntnis ihres quantitativen Effektes Vergleichsversuche vereiteln würden.

Andererseits nimmt es wunder, daß man nicht dem nächstliegenden Gedanken gefolgt ist, einmal selbst aus Zink und Fremdmetall ein solches Lokalelement aufzubauen und zu sehen, welche Verschiebungen in der Reaktionsgeschwindigkeit bei Kurzschluß dieses Elementes gegenüber der offnen Kette auftreten. Von diesem Gedankengange aus wird in der vorgelegten Untersuchung das Problem der katalytischen Wirkung der Fremdmetalle behandelt. Durch diese »galvanische« Zerlegung der sonst im »elektrochemischen Kurzschluß« ablaufenden Reaktion gelangt man zur Einzelermittelung der erforderlichen Größen.

Methodisch wurde nun so vorgegangen, daß man zunächst 1—2 Stunden die Auflösungsgeschwindigkeit des reinen Zinks beobachtete. Zu dieser Zeit war die von einer gegebenen Oberfläche entwickelte Wasserstoffmenge annähernd konstant geworden. Dann kombinierte man das Zink mit dem Fremdmetall über ein Milliamperemeter, dadurch konnte festgestellt werden, ob die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit dem vom Faraday'schen Gesetze verlangten Stromstärkeumsatz entsprach.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Historischer Überblick	5–6
II. Erörterungen über die Methodik	7–8
III. Versuchsanordnung	9–10
1. Vorbereitung der Untersuchungskörper	9
2. Einbau der Versuchsplatten	9
3. Apparatur	10
IV. Versuchsbericht	11–35
1. Vorversuche	11–12
2. Hauptversuche	12–35
A) Auflösung von reinem Zink	12–18
B) Versuche mit Kombinationen aus Zink und Fremdmetallen	18–24
C) Auflösung von Aluminium	24–28
D) Zusammenhang des Differenzeffektes mit der Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Zinks	28–33
E) Vorläufige Potentialmessungen an den Versuchsscheiben	33–35
V. Theoretische Betrachtungen	36–40
VI. Zusammenfassung der Hauptergebnisse	41

III. Versuchsanordnung.

1. Vorbereitung der Untersuchungskörper.

Als Grundlage der Untersuchungen diente Zink ‹Kahlbaum›, welches das reinste im Handel zugängliche Zinkpräparat ist. Zu den Versuchen dienten Platten von 20 mm Durchmesser, die aus einem Zylinder auf der Drehbank geschnitten wurden. Die Herstellung dieses Zylinders aus 6 mm dicken Kahlbaumstangen geschah durch Umschmelzen im Hochvakuum. Dieser Weg wurde beschritten, um die Verunreinigungen, die bei einer solchen Schmelzoperation das Versuchspräparat verfälschen könnten, auf ein Minimum herabzudrücken. Zur Alterung des Präparates wurde dieses nach dem Schmelzen je 24 Stunden bei 200° und bei 300° behandelt. Die Abkühlung von 300° auf 20° dauerte ca. 4 Stunden. Die Versuchsplatten wurden im geschmirgelten Zustande angewandt, und zwar wurde zur Schmirgelung Karborund verwandt, dessen Sedimentation 3 Minuten dauerte. Dadurch wurde eine gleichmäßige Bearbeitung der Oberfläche erreicht.

Diese so behandelte Zinkoberfläche ist die Basis aller Versuche.

Von Fremdmetallen wurden zunächst Platin, Kupfer und Blei gewählt. Die Kupferscheibe wurde in gleichem geschmirgeltem Zustande verwandt, während die Platinscheibe mit Platinmohr überzogen wurde, das aus einer reinen Platinchloridlösung bei einer Stromdichte von 0,003 Amp. pro cm^2 auf dieser Scheibe niedergeschlagen war. Die Bleischeibe wurde nach anodischer Oxydation kathodisch reduziert und durch mehrmaliges Wiederholen der Operation mit einer gleichmäßig aufgerauhten Oberfläche versehen.

2. Einbau der Versuchsplatten.

Diese so behandelten Versuchsscheiben wurden in besonders konstruierte Hartgummifassungen eingebaut. Dieselben bestanden aus einer Grundplatte, welche mit einem Schraubgewinde versehen war, auf dieses wurde eine Kappe aufgeschraubt, die die Versuchsscheibe trug. Die Scheibe war in diese durch geschmolzenes Paraffin vollkommen flüssigkeitsdicht eingelassen. Bei dem Aufschrauben der Kappe drückte die blanke Hinterseite der Versuchsscheibe gegen eine Kontaktfeder, welche auf der Grundplatte befestigt war, und von der ein Leitungsdraht durch eine Kapillare zu der Klemme des Milliamperemeters führte. Eine zweite Fassung trug die Fremdmetallplatte. Alle Fugen waren mit Paraffin ausgegossen, sodaß vollkommene Dichtigkeit erreicht war. Der Durchmesser beider

»Auf Grund der ausgeführten Ergebnisse kann man es für wahrscheinlich halten, daß die Theorie der Lokalelemente geeignet ist, die Erscheinungen der Auflösung auch quantitativ zu beschreiben.«[6]

Seine erste Untersuchung hat zum Gegenstand den Säureangriff auf Zink (»Kahlbaum«) unter den verschiedensten Behandlungen der Oberfläche, der Erkaltung der Schmelzen und der mechanischen Bearbeitung, wie Walzen. Das Ergebnis ist leider dies, daß er die Nichtreproduzierbarkeit solcher Auflösungsversuche eingestehen muß. Seine weiteren Untersuchungen gehen nun darauf hinaus, die Wirkung der in Frage kommenden Fremdmetalle zu studieren, um so eine endgültige Prüfung der von Ericson — Aurén und Palmaer aufgestellten Gleichung der Metallauflösung zu vollziehen. Hierzu hat Centnerszwer zwei Wege beschritten. Er hat

a) den Einfluß von Fremdmetallen an Legierungen des Zinks untersucht,[7]

b) den Einfluß des auf der Zinkoberfläche aus Salzlösungen niedergeschlagenen Metalls festgestellt.[8]

Seine auf diese Weise angestellten Versuche bringen ihn zu einem Ergebnis, von dem er zusammenfassend sagt: »Die Theorie von Ericson — Aurén und Palmaer ist nicht imstande, die Erscheinungen der Auflösung der Metalle zu erklären, obwohl es sich nicht leugnen läßt, daß die »Lokalelemente« bei der Auflösung des Zinks eine wesentliche Rolle spielen.«[9]

Wenn nun wiederum Foerster[10] in seiner »Elektrochemie wässeriger Lösungen« sagt, daß die von Ericson — Aurén dem Vorgange zu Grunde gelegte Ansicht eigentlich selbstverständlich sei, so scheint es berechtigt, von neuem die Frage nach der Bedeutung und Rolle der Fremdmetalle einer experimentellen Untersuchung zu unterziehen, um so, wenn möglich, eine völlige Klärung herbeizuführen.

Auf Grund der referierten Untersuchungen präzisiert sich die Fragestellung dahin:

Ist die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Gegenwart eines Fremdmetalls bedingt ist, gleich dem vom Faraday'schen Gesetze verlangten Stromstärkeumsatz, oder ist noch ein »katalytischer Einfluß« negativer oder positiver Art festzustellen? Ist letzteres der Fall, welchen Gesetzmäßigkeiten ist dieser in Bezug

a) auf die gewählte Stromstärke,

b) auf die Grundreaktionsgeschwindigkeit des Zinks

unterworfen?

---

[6] Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 700 (1914).
[7] Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 563 (1918).
[8] Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 415 (1925).
[9] Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 446 (1925).
[10] Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (3. Aufl.), S. 194 (Anmerkung).

II. Erörterungen über die Methodik.

Zur Klärung der eben aufgeworfenen Frage finden sich in der Literatur, wie unter I dargelegt, die beiden von Centnerszwer beschrittenen Wege. Beide Verfahren seien kurz einer kritischen Betrachtung unterworfen. Ziel sämtlicher Untersuchungen ist, wie schon bemerkt, die Prüfung der von Ericson — Aurén und Palmaer aufgestellten Formel der Metallauflösung gewesen, welche erstens die Auflösungsgeschwindigkeit des reinen Zinks gleich Null setzt, eine unerwiesene Annahme, zweitens die in die Gleichung eingehende Überspannung nicht in ihrer Stromstärkeabhängigkeit berücksichtigt. Wenn auch letzterer Punkt in der neuesten Publikation Centnerszwer's* Berücksichtigung findet, so geschieht dies doch in einer Form, die in sich einen nicht genügend erforschten Parameter, eben jene Stromdichte pro Oberflächeneinheit des Fremdmetalls, enthält. Somit ist klar, daß die Palmaer'sche Formel nur einen Grenzfall darstellt, sie kann nur den Tatbestand wiedergeben, wenn die Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Zinks gleich Null ist. In allen anderen Fällen macht sie nur eine Aussage über den Zusatzeffekt zur Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks, der durch die Differenz: Zinkpotential minus Überspannungspotential des Fremdmetalls bedingt ist, wenn die Oberfläche des Fremdmetalls sowie die Widerstandskapazität der Anordnung bekannt ist.

Für die exakte Prüfung der so eingeschränkten Palmaer'schen Funktion wären folgende Daten notwendig:

a) die am Fremdmetall abgeschiedene Wasserstoffmenge,

b) das Potential des Zinks,

c) die Kenntnis der Überspannung und ihrer funktionellen Abhängigkeit von der Stromdichte für jedes Kombinationsmetall und eo ipso die Stromdichte am Fremdmetall des untersuchten Systems,

d) der Widerstand der Anordnung.

Bei der in der Arbeit von Centnerszwer eingeführten Berücksichtigung des Punktes c ist in einer sehr willkürlichen Weise bei der Festlegung der Stromdichte verfahren wurden, indem der Verfasser eine bestimmte Stromdichte für alle Vergleichsversuche angenommen hat, ohne sie in einem einzigen Falle als tatsächlich bestehend ermittelt zu haben. Eine einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtung zeigt, daß die Stromdichte wohl kaum immer die gleiche gewesen sein wird. Sodann aber erhebt sich gegen die Unter-

* Loc. cit. Fußnote 8.

Als Dissertation angenommen am 22. Januar 1927.
Berichterstatter: Prof. Dr. A. Thiel.
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 1927.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

I. Historischer Überblick.

Im Jahre 1830 machte de la Rive[1] bei seinen Untersuchungen über galvanische Ketten eine Beobachtung am Zink, die bis auf den heutigen Tag in der Diskussion über die Auflösungsgeschwindigkeit dieses Metalls — und verallgemeinert in der elektrochemischen Theorie der Metallkorrosion überhaupt — eine beherrschende und hinsichtlich ihrer Deutung umstrittene Rolle gespielt hat. Er stellte nämlich fest, daß »chemisch reines« Zink (destilliert) sich in Säure fast garnicht auflöst, daß jedoch durch systematischen Fremdmetallzusatz verunreinigtes Zink, wenn es dem Angriff von Säure ausgesetzt wurde, eine vergleichsweise stürmische Wasserstoffentwicklung zeigte.

Diese Tatsache der »katalytischen«* Wirkung des Fremdmetalls hat de la Rive als eine Wirkung elektrischer Ströme erklärt, die durch das mögliche galvanische Element

Zink / Elektrolyt / Fremdmetall

bedingt seien.

Untersuchungen im Hinblick auf die de la Rive'sche Theorie der elektrischen Ströme sind von Spring und van Aubel[2] in Angriff genommen worden. Eine tatsächliche Entscheidung der hier aufgeworfenen Frage ist aber nicht erreicht worden, wenn auch das Material über den Säureangriff auf Zink eine beachtenswerte Bereicherung erfahren hat.

Dann wurden diese Untersuchungen von Ericson-Aurén[3] fortgeführt. Er verwandte Zink mit Verunreinigungen von Blei und Eisen bis etwa 1%. — Bei weiterer Bearbeitung dieser Frage in Gemeinschaft mit Palmaer[4] ist er dazu gekommen, die Ansicht de la Rive's mathematisch auf Grund der Nernst'schen Theorie der elektromotorischen Kräfte zu formulieren. Die genannten Forscher erreichten für Salzsäure Übereinstimmung, während diese bei Schwefelsäure nicht befriedigend war.

Centnerszwer[5] hat dann von neuem ähnliche Untersuchungen ausgeführt. Er konnte im Augenblick des Beginns seiner Arbeiten den Stand der damaligen Erkenntnis folgendermaßen kennzeichnen:

[1] Ann. Chim. Phys. (2) **43**, 425 (1830).
* rein phänomenologisch als »beschleunigend« definiert.
[2] Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 505 (1887).
Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 465 (1887).
Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 209 (1901).
Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 1 (1902); **45**, 182 (1903); **56**, 689 (1906).
Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 692 (1914).

Kappen war der gleiche, sodaß der gleichen Zinkoberfläche jeweils die gleiche Fremdmetalloberfläche gegenüberstand. Daher werden in allen Versuchsberichten die Gasmengen auf die so festgelegte Zinkoberfläche bezogen. Ihr Durchmesser betrug 19,2 mm.

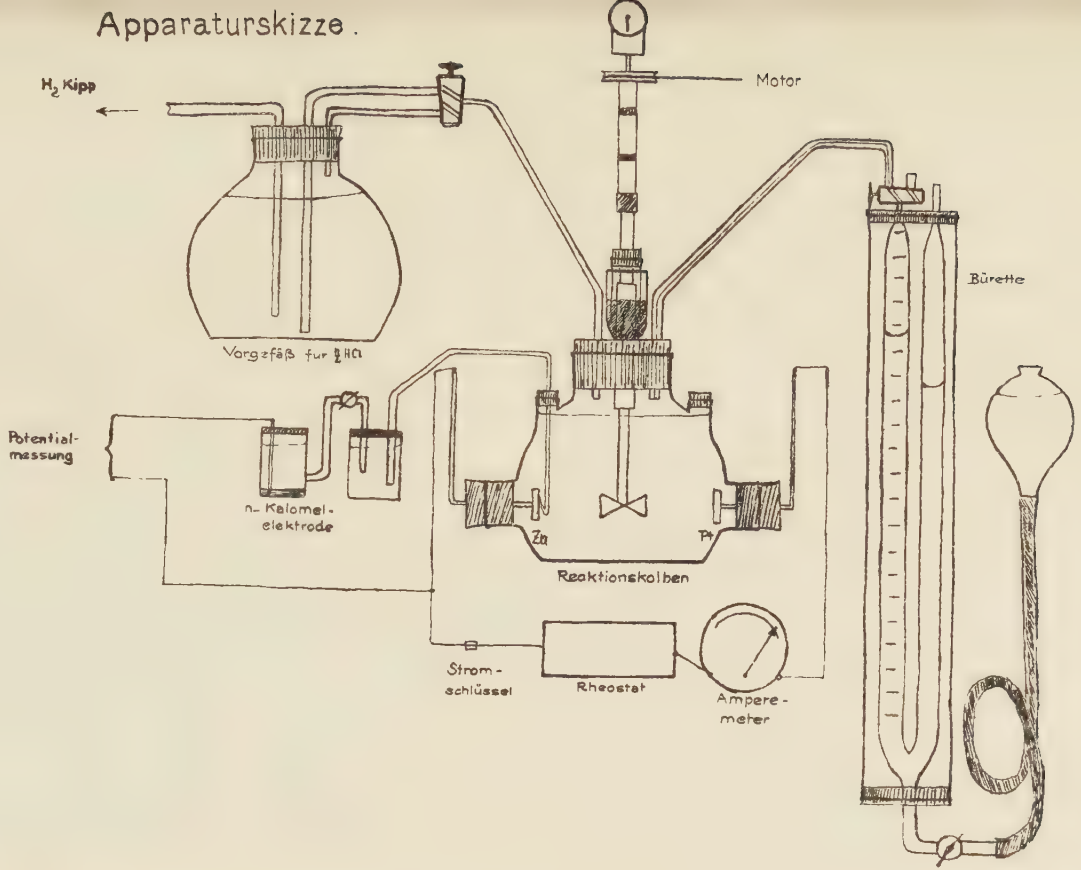
3. Apparatur.

Zur Verfolgung des Vorgangs war, da dieser mit Wasserstoffentwicklung verläuft, der Gang vorgezeichnet, d. h. im Prinzip galt es eine der schon früher benutzten Apparaturen anzuwenden.

Als Reaktionsgefäß diente ein 5fach tubulierter Kolben von 750 cm^3 Inhalt. In die beiden seitlich sich diametral gegenüberliegenden Tuben wurden Zink- und Fremdmetallplatte im Abstande von 9—10 cm angebracht. Jeweils über ihnen befanden sich zwei weitere Tuben, durch die für Potentialmessungen Kapillaren nach Haber – Luggin[11] eingeführt werden konnten. Durch den fünften Tubus, den Kolbenhals, wurde ein Vierflügelrührer in die Mitte zwischen beide Platten eingeführt. Die Gasabdichtung des Rührers war durch einen Quecksilberverschluß erreicht. Das bei der Reaktion sich entwickelnde Gas entwich durch eine Kapillare in eine Meßbürette, die zwecks Vermeidung dauernder Temperaturschwankungen mit einem Wassermantel versehen war. Vor Beginn des Versuches befand sich die Reaktionssäure in einem Vorgefäß vor dem Reaktionskolben. Wasserstoff eines Druck-Kipps ⟨4 Kugeln⟩ perlte mehrere Stunden lang durch die Reaktionssäure und die Apparatur zur Verdrängung der Luft und Sättigung der Lösung und des Hahnfettes mit Wasserstoff. Dann war man mittels eines Zweiwegehahns in der Lage, die Säure des Vorgefäßes in den Reaktionsraum zu drücken, und der eigentliche Versuch begann. Es wurde in einem Thermostaten bei 25° gearbeitet. Die Temperaturschwankungen desselben betrugen bei elektrischer Regulierung ± 0,05°. Die Tourenzahl des Rührers betrug gewöhnlich 420 ± 10. Die Potentiale der Versuchsscheiben wurden gegebenenfalls gegen eine n-Kalomel-Elektrode nach einer der üblichen Kompensationsmethoden gemessen.

[11] Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 208 ⟨1900⟩.

Apparaturskizze.



IV. Versuchsbericht.

1. Vorversuche.

Bevor man an die eigentlichen Versuche herantrat, galt es kurz zu prüfen, ob für die am Fremdmetall abgeschiedene Gasmenge das Faraday'sche Gesetz erfüllt war. Dazu sind folgende zwei Versuche angestellt worden, bei denen die an der Fremdmetallseite abgeschiedene Wasserstoffmenge besonders aufgefangen wurde.

a) Der Schluß des Elementes wurde über ein Silbercoulometer bewirkt. Dann mußte die der abgeschiedenen Silbermenge äquivalente Gasmenge gleich der beobachteten sein.

Abgeschiedenes Silber . . . . . : 0,2650 g.
Am Fremdmetall abgeschiedenes Gas : 27,9 cm^3.
Dem Silber äquivalenter Wasserstoff : 27,5 cm^3.

b) Der Schluß wurde über das bei den sonstigen Versuchen angewandte Milliamperemeter ausgeführt, um gleichzeitig eine Kontrolle für letzteres zu besitzen.

Stromstärke in mA. . . . . : 100.
Zeit in Minuten . . . . . : 10.
Abgeschiedene Gasmenge v_0 . : 7,1 cm^3.
Aus der Stromstärke berechtet : 7,0 cm^3.

Das Gasvolumen ist auf 760 mm und 0^0 reduziert.

Das Ergebnis der Vorversuche bestätigt zunächst die erwartete Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes. Damit ist man in die Lage versetzt, aus der Differenz zwischen der Gasung der reinen Zinkplatte und der Gasung während der Kombination festzustellen, ob eine sonstige katalytische Wirkung neben der durch das arbeitende Element bedingten Reaktionsbeschleunigung vorliegt.

Zugleich aber sagt das Ergebnis darüber hinaus falls das Potential des Fremdmetalls sein Wasserstoffüberspannungspotential ist, ‹was sich aus späteren Versuchen [s. IV E] ergibt› aus,, daß die auf den Elementeffekt beschränkte Palmaer'sche Gleichung diesen quantitativ wiedergibt. Damit ist aber zugleich ihre Aussagemöglichkeit erschöpft, da, wie festgestellt, Zink auch in reinster zugänglicher Form eine Eigenreaktionsgeschwindigkeit besitzt. Sie ist mithin nicht in der Lage, das Gesamtphänomen der Metallauflösung zu beschreiben.

Ferner galt es vor Eintritt in die eigentlichen Untersuchungen festzulegen, was Schwankungen in der Umdrehungszahl des Rührers für die Genauigkeit der Ergebnisse zu besagen hatten, wenn durch die sonstigen Versuchsbedingungen eine Fehlergrenze von 2% gesetzt war.

Der Einfluß wird in Prozenten vermehrter oder verminderter Gasentwicklung bei gleicher Oberfläche angegeben. Als Nullpunkt

Ich habe daraufhin die Platten mikroskopischen Studien unterzogen und mußte feststellen, daß Platten des gleichen Gusses, selbst wenn sie unmittelbar nebeneinander aus dem Gußstück geschnitten worden waren, sehr verschiedene Strukturen der Oberfläche aufwiesen. Besonders deutlich ist dies an zwei Zinkplatten, die ca. 5 cm voneinander geschnitten sind, zu beobachten. Beide sind unter sonst gleichen Bedingungen einem 5stündigen Säureangriff ausgesetzt gewesen. (Siehe Bild 1 und 2, 10fache Bildvergrößerung.)

Augenfällig ist das grundverschiedene Oberflächenbild beider Platten; ferner sei hervorgehoben die in Abbildung I erkennbare besonders deutliche Kraterbildung, deren Entstehungsursache in sich entwickelndem Wasserstoff zu erblicken ist. Ähnliche Beobachtungen derartiger Kraterbildungen sind ja schon häufiger in der Literatur angegeben. Aus diesen beiden Bildern, die aus der Serie der Versuchsplatten herausgegriffen sind, kann man deutlich wahrnehmen, wie die beobachteten Verschiedenheiten der Gasung auch in der Oberflächenstruktur sich eklatant ausprägen.

Versuche, die mit Einkristallen* angestellt wurden, führten ebenfalls zu keinem übereinstimmenden Resultat. Bei dem Angriff war eine deutliche Wirkung in Richtung der bei mechanischer Beanspruchung auftretenden Deformationslinien zu beobachten.

Da bei allen Versuchen das Zink sich mit einem schwärzlichen Niederschlage auf seiner Oberfläche bezieht und die verschiedenartigsten Vermutungen über die Wirkung und Bedeutung dieses Überzugs geäußert worden sind, sollte festgestellt werden, ob er eine Eigentümlichkeit des sich auflösenden Zinkes an sich ist oder auf Verunreinigungen beruht. Im letzterem Falle dürfte er bei peinlichster Vermeidung aller Verunreinigungen sich am Zink nicht bemerkbar machen.

Zu diesem Zwecke wurde das reinste Handelspräparat von Zink (»Kahlbaum«) einer fraktionierten Hochvakuumdestillation unterworfen. Das Vakuum von 1/10000 mm und höher wurde mittels einer Öl- und Diffusionspumpenkombination geschaffen. Zur Vermeidung erneuter Metallverunreinigung durch Quecksilberdampf wurde dieser in einer mit flüssiger Luft gekühlter Falle gefangen. Als Sublimationsrohr diente ein Rohr aus Jenaer Glas, das für mehrfache Sublimation so eingerichtet war, daß Verengungen in je 20 cm Abstand angebracht waren, an denen nach beendeter erster Sublimation die hinterste Tube abgeschmolzen werden konnte. Waren im Rückstand die nichtflüchtigen Metalle wie Eisen und Kupfer, die das Zink in Spuren enthalten konnte, zurückgeblieben, so konnte man die mittlere Fraktion als die reinste ansehen, da in dieser nach erneuter Sublimation auch die leichter flüchtigen Verunreinigungen des Zinks vertrieben waren. An diesem durch 5tägige

* Herrn Prof. Dr. Polanyi in Dahlem sei an dieser Stelle freundlichst gedankt für die gütige Vermittlung; Herrn Dr. E. Schmid in Frankfurt danke ich für die freundliche Überlassung der Zink-Einkristalle.

Destillation erhaltenen Produkte wurden mikroskopische Auflösungsversuche vorgenommen.

Die erste Fraktion zeigte dabei an den blanken Oberflächen deutliche Gasung, nachdem sie 10—15 Minuten der Einwirkung von $n/_2$ HCl ausgesetzt war. Das Präparat wurde 48 Stunden dem Säureangriff ausgesetzt und wies bei mikroskopischer Kontrolle nach dieser Zeit auf seinen Flächen deutliche schwarze Punkte des bekannten Niederschlages auf.

Zweite Fraktion: Die spiegelblanken Flächen, die in keiner Weise durch Sprung oder Riß verletzt waren, zeigten nach dreistündigem verweilen in n HCl noch keine Spur einer Gasentwicklung, während an den Stellen, wo der Kristall abgebrochen war oder auch an Flächen, die sonstwie beschädigt waren, lebhafte Gasung stattfand. Ja, ein Präparat, das 4mal 24 Stunden in n HCl gewesen war, zeigte an zwei Stellen noch seinen alten Metallglanz, während die sonstigen Flächen durch die allmähliche Aufrauhung der verlaufenen Reaktion matt geworden waren. An dem ganzen Präparat, welches einer eingehenden mikroskopischen Untersuchung unterzogen wurde, waren mittels Mikroskops keine Spuren des schwarzen Niederschlages zu erkennen. 9 g dieses Produktes, die in einer Platinschale aufgelöst wurden und deren Reste ebenfalls mittels des Mikroskopes kontrolliert wurden, ergaben keine Anzeichen eines schwärzlichen Anfluges. Damit glaube ich aussagen zu dürfen, daß diesem schwarzen Oberflächenbezuge wohl eine katalytische Wirkung zukommen mag, daß er aber in keiner Weise notwendige Urbedingung der Zinkauflösung ist. Zugleich ist die Behauptung, daß allerreinstes Zink sich in Säure nicht auflöse, durch diese Versuche sehr stark in Zweifel gezogen. Es sei an dieser Stelle noch kurz erwähnt, daß bei einem Kontrollversuch mit Zink ‹»Kahlbaum«› in einer Menge von 7 g, die in einer Platinschale aufgelöst wurde, das Metall schon nach 15 Minuten auf seiner gesamten Oberfläche mit dem schwärzlichen Niederschlage bedeckt war, und daß deutliche Flocken nach beendeter Auflösung aus der Platinschale auf ein Filter gespült werden konnten. Beobachtet man eine solche glänzende und unverletzte Zinkfläche während einer Versuchsdauer von 2 Stunden unter dem Mikroskop, wobei sie zugleich dem Säureangriff ausgesetzt ist, so muß man feststellen, daß innerhalb dieser Zeit an ihren Flächen keine Gasblasen entwickelt werden. Ritzt man jetzt die Flächen mit einem Diamanten an, so sieht man, daß längs der Risse sich lebhaft Gasblasen entwickeln, eine Erscheinung, die mit der Gasentwicklung an aus einer Kristalldruse ausgebrochenen Kristallen oder sonstwie verletzten Kristallflächen parallel läuft.

Diese Versuche zeigen deutlich, eine wie große Wirkung der Oberflächenbeschaffenheit auf die Reaktionsgeschwindigkeit zufällt. In Bild 3 und 4 ist versucht, die Wirkung eines solchen Diamantrisses durch Photographie der gleichen Kristallfläche vor und nach dem Ritzen festzuhalten.

Versuche II und III stammen aus der gleichen Schmelze, die Platten sind 2 mm voneinander aus dem Zinkzylinder geschnitten, während die Platte von Versuch I einer anderen Schmelze entstammt. Die vorausgegangene »Schmelzbehandlung« (siehe Angaben auf Seite 9) war in beiden Fällen die gleiche.

Bei einer kritischen Betrachtung der drei vorgelegten Tabellenreihen ergibt sich für jede die Tatsache einer annähernd konstanten Gasentwicklung für dieselbe Meßdauer, die sich über mehr als 6 Stunden erstreckte. Nur in der ersten Stunde zeigen sich einige Unregelmäßigkeiten. Zugleich lassen diese Versuche (bei Abweichungen von mehr als 100% untereinander!) die Nichtreproduzierbarkeit derartiger Auflösungsversuche erkennen. Sie sind eine Bestätigung in gleicher Weise ausgeführter Versuche von Centnerszwer.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die hier beobachtete Verschiedenheit durch eine verschiedene Struktur der Versuchsplatten, wie Centnerszwer annimmt, oder auf einer unvermeidlichen Ungleichheit der Schmirgelung beruht. Da in mehreren Parallelversuchen, bei denen die Platten verschiedenen Schmelzen entstammten, der gleiche typische Auflösungsverlauf sich ergab, so war es interessant, festzustellen, ob bei Versuchsunterbrechung nach dreistündigem Säureangriff und erneuter Schmirgelung der gleichen Platte sich Verschiedenheiten bemerkbar machten.

Tabelle 2: Auflösung des reinen Zinks bei doppelter Schmirgelung der gleichen Platte.

Versuch 1.			Versuch 2.		
Zeitintervall in Minuten	1. Schmirgelung V_0	2. Schmirgelung V_0	Zeitintervall in Minuten	1. Schmirgelung V_0	2. Schmirgelung V_0
5	16,9	13,0	5	11,6	15,5
5	16,8	13,2	5	11,3	15,6
5	16,9	13,3	5	11,2	15,5
5	16,9	13,3	5	11,3	15,4
5	16,9	13,3	5	11,4	15,3
5	18,1	13,5	5	11,6	15,5
5	18,2	13,6	5	11,7	15,4
5	18,1	13,7	5	11,8	15,6
5	18,4	13,8	5	11,7	15,7
5	18,5	13,8	5	11,8	16,4
5	18,4	14,6	5	12,0	16,7
5	18,3	14,7	5	12,1	16,4
5	18,3	14,7	5	12,3	16,7
5	18,3	14,6	5	12,2	16,8
5	18,2	14,6	5	12,4	16,7
5	18,3	14,6	5	12,5	16,6
5	18,5	14,6	5	12,7	17,1

Fortsetzung der Tabelle 2.

Versuch 1.			Versuch 2.		
Zeitintervall in Minuten	1. Schmirgelung V_0	2. Schmirgelung V_0	Zeitintervall in Minuten	1. Schmirgelung V_0	2. Schmirgelung V_0
5	18,6	14,6	5	12,9	17,2
5	18,5	14,7	5	13,3	17,6
5	18,7	14,6	5	13,5	17,7
5	18,7	14,6	5	13,2	17,9
5	18,3	14,6	5	13,8	18,1
5	18,4	14,6	5	13,1	18,0
5	18,3	14,5	5	13,2	18,1
5	18,3	14,6	5	13,2	18,1
5	18,4	14,4	5	13,2	18,0
5	18,3	14,5	5	13,2	18,2
5	18,4	14,5	5	13,1	18,2

In der Tat weisen die hier wiedergegebenen Versuche bedeutende Diskrepanzen der Auflösungsgeschwindigkeit der gleichen Platten bei zweimaliger Schmirgelung auf. Ein Vergleich mit dem in Tabelle I festgestellten Auflösungsverlauf weist darauf hin, daß die Ursache der Verschiedenheit nicht allein im abweichenden Gefüge der Platte zu erblicken ist, denn eine erneute Schmirgelung verschiebt die Oberfläche nur um wenige Zehntel Millimeter, während bei den Versuchen in Tabelle I bei weiterem dreistündigen Säureangriff diese um ca. 1 mm verschoben wird; und doch bleibt hier die Gasung der Platte konstant, während im Falle erneuter Schmirgelung eine etwa 25—30 prozentige Verschiebung der Auflösungsgeschwindigkeit eintritt. Daher bin ich geneigt, Ursache die der Verschiedenheit in einem verschiedenartigen Angriff der frisch geschmirgelten Oberfläche zu erblicken; denn es ist eigentümlich, daß die gleiche Platte nicht wieder ihre ursprüngliche Geschwindigkeit annimmt. Ich sehe, wie gesagt, die Erklärung dieser Tatsache darin, daß

a) nicht die gleiche Größe der Oberfläche wieder erreicht wird, was aus einem verschiedenartigen ersten Angriff der frisch geschmirgelten Oberfläche erklärt sei,

b) vielleicht die weitere Aufrauhung, die jede Reaktion im Gefolge hat, bei einem der beiden Versuche der Platte eine größere ist.

Versuche, die mit angegriffenen Platten derart angestellt wurden, daß man nach dreistündigen Säureangriff diese 12 Stunden in destilliertem Wasser stehen ließ, zeigten erhebliche Abnahme der Auflösungsaktivität. In allen diesen Versuchen machten sich Schwankungen bemerkbar, die in ganz unberechenbarer Weise auftraten, und im vollen Umfange die früheren Untersuchungen Centnerszwer's bestätigen.

wird die Tourenzahl von 420 Umdrehungen festgelegt, die bei den Hauptversuchen in Anwendung kam.

Einfluß der Rührgeschwindigkeit.

Tourenzahl	Prozentuale Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit
0	— 43%
200	— 26%
300	— 12%
420	± 0%
520	+ 3%

Daraus ist ersichtlich, daß bei einer Änderung der Tourenzahlen um ± 10 ein Fehler von ca. 1% entstehen kann, was unterhalb der gesetzten Fehlergrenze liegt.

2. Hauptversuche.

A. Auflösung von reinem Zink.

Wollte man zu Aussagen über die Fremdmetallwirkung kommen, so galt es in der ersten Versuchsreihe die Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Zinks festzulegen, und in einer zweiten dann diejenige der Metallkombination, um so aus der sich ergebenden Differenz beider zur Feststellung der Fremdmetallwirkung zu kommen. Die Centnerszwer'schen Arbeiten über den Säureangriff bei Metallen hatten zwei Perioden innerhalb dieser Reaktion festgestellt, die sogenannte Induktionsperiode, d. h. den allmählichen Anstieg der Auflösung bis zur maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, und den von dort an einsetzenden stetigen Abfall. Da erstere aber selbst noch gewissen Schwankungen bezüglich ihrer Ausbildungszeit unterworfen ist, so mußte sie von vornherein vermieden werden. Nach Centnerszwer'schen Feststellungen* setzt nun die Reaktionsgeschwindigkeit bei geschmirgelter Oberfläche maximal ein; daher wurde diese als Basis aller Versuche, wie unter III, 1 festgelegt, gewählt.

In allen kommenden Versuchen bezieht sich das angegebene Gasvolumen auf die in III, 2 definierte Größe der Oberfläche. Das in allen Reaktionen angewandte Säurevolumen betrug: 750 cm³. Die Normalität der Salzsäure war überall dieselbe: n/2 HCl.

Tabelle 1: Typischer Verlauf der Auflösungskurven des reinen Zinks.

Zeitintervall in Minuten	I V_0	II V_0	III V_0
5	20,1	8,7	7,8
5	16,0	5,4	5,7
5	12,3	5,1	5,1
5	12,4	4,5	5,4
5	12,3	3,9	5,4

* loc. cit. Fußnote 5.

Fortsetzung der Tabelle 1.

Zeitintervall in Minuten	I V_0	II V_0	III V_0
5	12,9	4,5	5,3
5	13,2	5,1	5,4
5	13,5	5,0	5,7
5	13,2	5,0	6,0
5	13,3	4,9	6,0
5	13,2	4,9	6,0
5	13,5	5,0	6,0
5	13,7	5,0	6,0
5	14,0	4,9	6,0
5	14,1	4,9	6,2
5	14,2	5,0	6,3
5	14,2	5,1	6,4
5	14,1	5,1	6,4
5	13,3	5,1	6,6
5	14,1	5,1	6,7
5	14,2	5,1	6,8
5	14,2	5,1	7,0
5	14,4	5,2	7,2
5	14,4	5,2	7,2
5	14,3	5,3	7,3
5	14,4	5,4	7,4
5	14,2	5,4	7,5
5	14,3	5,5	7,6
5	14,3	5,6	7,5
5	14,4	5,7	7,7
5	14,6	5,7	7,8
5	14,6	5,7	7,8
5	14,4	5,7	7,9
5	14,4	5,8	8,0
5	14,4	5,8	8,1
5	14,2	5,9	8,2
$1^1/_2$ Stunde später:			
5	14,1	6,0	8,5
5	14,1	6,0	8,7
5	14,2	6,0	8,7
5	14,0	6,0	8,7
5	14,0	6,1	8,9
$1^1/_2$ Stunde später:			
5		6,1	9,2
5		6,2	9,4
5		6,3	9,6
5		6,3	9,6

Für die Auflösungsgeschwindigkeit ist die Differenz

$$p_{Zn} - p^{H}_{\ddot{u}Zn} > 0$$

maßgebend. Bekanntermaßen ist nun die Überspannung an glatten Flächen erheblich höher als an rauhen. Daher vermute ich, daß die bis jetzt konstatierte Reaktionsträgheit allerreinster Metalle immer an diesen äußerst glatten Flächen beobachtet worden ist. Nach meinen Feststellungen muß die Aussage dahin eingeschränkt werden: Zink, dessen Überspannungspotential für Wasserstoff gleich dem Zinkpotential wird, ‹was an ganz glattenFlächen vorzuliegen scheint›, löst sich nicht auf. Das gleiche Material zeigt im angerauhten Zustande lebhafte Gasung. Damit ist nachgewiesen, daß auch allerreinstem Zink bei gewissen Oberflächenzuständen eine Eigenreaktionsgeschwindigkeit zukommt.

Eine den Mineralogen und Kristallographen interessierende Tatsache sei hier kurz erwähnt. Bei den Destillationsversuchen, bei denen die Temperatur 5° oberhalb des in der Literatur angegebenen Schmelzpunktes des Zinks lag, wurden Kristalle mit völlig spiegelblanken, aber sehr stark gekrümmten Flächen erhalten, eine bei Metallen seltene Erscheinung. Diese Kristalle wurden im hiesigen Mineralogischen Institut untersucht und als hexagonal erkannt.

Da die Abkühlung des Destillationsproduktes schnell erfolgt war, so besteht, besonders da die Basis der Kristalle noch Kreisform bewahrt hatte, die Möglichkeit, daß die gekrümmten Flächen aus der unterkühlten Schmelze entstanden sind. Es ist damit wahrscheinlich, daß die gebogenen Kristallflächen durch das Zusammenwirken der beginnenden Kristallkräfte des Tropfens und seiner Oberflächenspannung erzeugt worden sind.

B. Versuche mit Kombinationen aus Zink und Fremdmetallen.

Hatten die unter A wiedergegebenen Versuch nicht die gewünschte Grundlage abgegeben, von der aus man die Wirkung der Fremdmetalle studieren konnte, so zwangen sie dazu, das methodische Vorgehen dahin abzuändern, daß man den Effekt in einem einzigen Versuche beobachtete. Daher wurde in der ersten Periode die Auflösungsgeschwindigkeit der nichtkombinierten Zinkplatte studiert, und in der folgenden ließ man bei über das Milliamperemeter geschlossener Kette das Fremdmetall zur Wirkung kommen. Die Methodik der Untersuchung war so zwar nur relativ, doch mußte sich einwandfrei herausstellen, ob neben der durch das Element bedingten Erhöhung der Gasentwicklung, noch eine spezifische katalytische Wirkung zu bemerken war.

Im Folgenden angemandte Bezeichnungen:

V_0: beobachtetes Gasvolumen auf 760 mm und 0° reduziert, angegeben als cm^3 Wasserstoff.

I: Stromstärke in Milliampere.

Vi: Aus I auf Grund des Faraday'schen Gesetzes berechnete Gasmenge.

$\Delta/5'$: in 5' beobachtete Differenz, die sich berechnet aus V_0 vor der Kombination vermehrt um Vi und vermindert um V_0 während der Kombination.

Tabelle 3: Kombination von Zink und Platin.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	$\Delta/5'$
5	17,34			
"	17,29			
"	17,31			
"	17,29			
"	—			
"	19,72	125	4,25	1,83
"	19,77	122	4,18	1,67
"	19,33	120	3,87	1,76
"	19,24	115	3,63	1,57
"	19,24	111	3,40	1,30
"	19,06	104	3,33	1,36
"	19,06	97,5	3,24	1,24
"	19,06	95,2	3,20	1,16
"	19,06	93,0	3,16	1,08
"	19,05	90,6	3,14	1,04
"	18,97	88,5	3,09	1,04
"	—			
"	16,91			
"	16,64			
"	16,53			
"	16,43			

Als Ergebnis der so unternommenen Kombinationsversuche stellte sich heraus, daß nicht, wie erwartet, die katalytische Wirkung des Fremdmetalls gleich dem vollen Faraday'schen Umsatz ist, sondern daß die Gesamtmenge des beobachteten Gases um einen Differenzbetrag zurückbleibt, der in irgendeinem funktionellen Zusammenhang mit der Stromstärke steht. In einer Anzahl von Parallelversuchen wurde diese Erscheinung bei Platin- sowie Kupferkombinationen durchweg beobachtet. Die Ergebnisse zeigten aber noch zu große Schwankungen, sodaß sich etwas Bestimmteres über den Zusammenhang mit der Stromstärke nicht aussagen ließ. Der Fehler lag, wie sich herausstellte, an zu langer Versuchsdauer, sowie an der Unmöglichkeit, in der vorläufigen Versuchsanordnung die Stromstärke zu regulieren. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde in allen folgenden Versuchen so gearbeitet, daß erstens nur kurze Kombinationsperioden beobachtet wurden, um jeweils die Reaktionsgeschwindigkeit des reinen Zinks zu kontollieren; zweitens wurde zur Fixierung der Stromstärke ein Stöpselrheostat in den Stromkreis eingeschaltet.

So konnte man bestimmte Stromstärken auf ihren Zusammenhang mit der auftretenden Differenz untersuchen.

In allen Versuchen wird unter Δ/5′ die Differenz zwischen dem Mittelwert für reines Zink vor und nach der Kombination und dem Mittelwert während der Kombination angegeben.

Tabelle 4: Feststellung des Differenzeffektes am Zink und Festlegung seiner Abhängigkeit von der Stromstärke.

Versuch 1: Kombination von Zink und Platin.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/5′
5	6,31			
"	6,39			
"	6,47			
"	6,53			
"	9,81	150	5,23	
"	9,70	150	5,23	2,25
"	9,75	150	5,23	
"	9,60	150	5,23	
"	6,95			
"	7,00			
"	8,60	70	2,44	
"	8,60	70	2,44	1,03
"	8,63	70	2,44	
"	8,65	70	2,44	
"	7,42			
"	7,46			
"	7,46			
"	8,26	34	1,19	
"	8,26	34	1,19	0,51
"	8,26	34	1,19	
"	7,70			
"	7,70			
"	9,69	100	3,49	
"	9,67	100	3,49	1,56
"	9,66	100	3,49	
"	7,78			
"	7,80			
"	8,84	50	1,74	
"	8,88	50	1,74	0,78
"	8,01			
"	8,00			

Tabelle 5: Versuch 2: Kombination von Zink und Platin.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/5'
5	6,17			
"	6,22			
"	6,22			
"	6,27			
"	9,28	155	5,40	
"	9,47	155	5,40	2,39
"	9,65	155	5,40	
"	9,70	155	5,40	
"	6,76			
"	6,76			
"	6,80			
"	9,16	120	4,18	
"	9,21	120	4,18	1,92
"	9,26	120	4,18	
"	7,11			
"	7,13			
"	7,15			
"	9,17	100	3,49	
"	9,21	100	3,49	1,53
"	9,26	100	3,49	
"	7,37			
"	7,42			
"	7,47			
"	8,86	70	2,44	
"	8,86	70	2,44	1,11
"	8,91	70	2,44	
"	7,64			
"	7,64			
"	7,67			
"	8,62	50	1,74	
"	8,68	50	1,74	0,84
"	8,62	50	1,74	
"	7,82			
"	7,76			
"	7,82			
"	8,35	25	0,89	
"	8,28	25	0,89	0,45
"	8,28	25	0,89	
"	7,90			
"	7,90			
"	7,98			

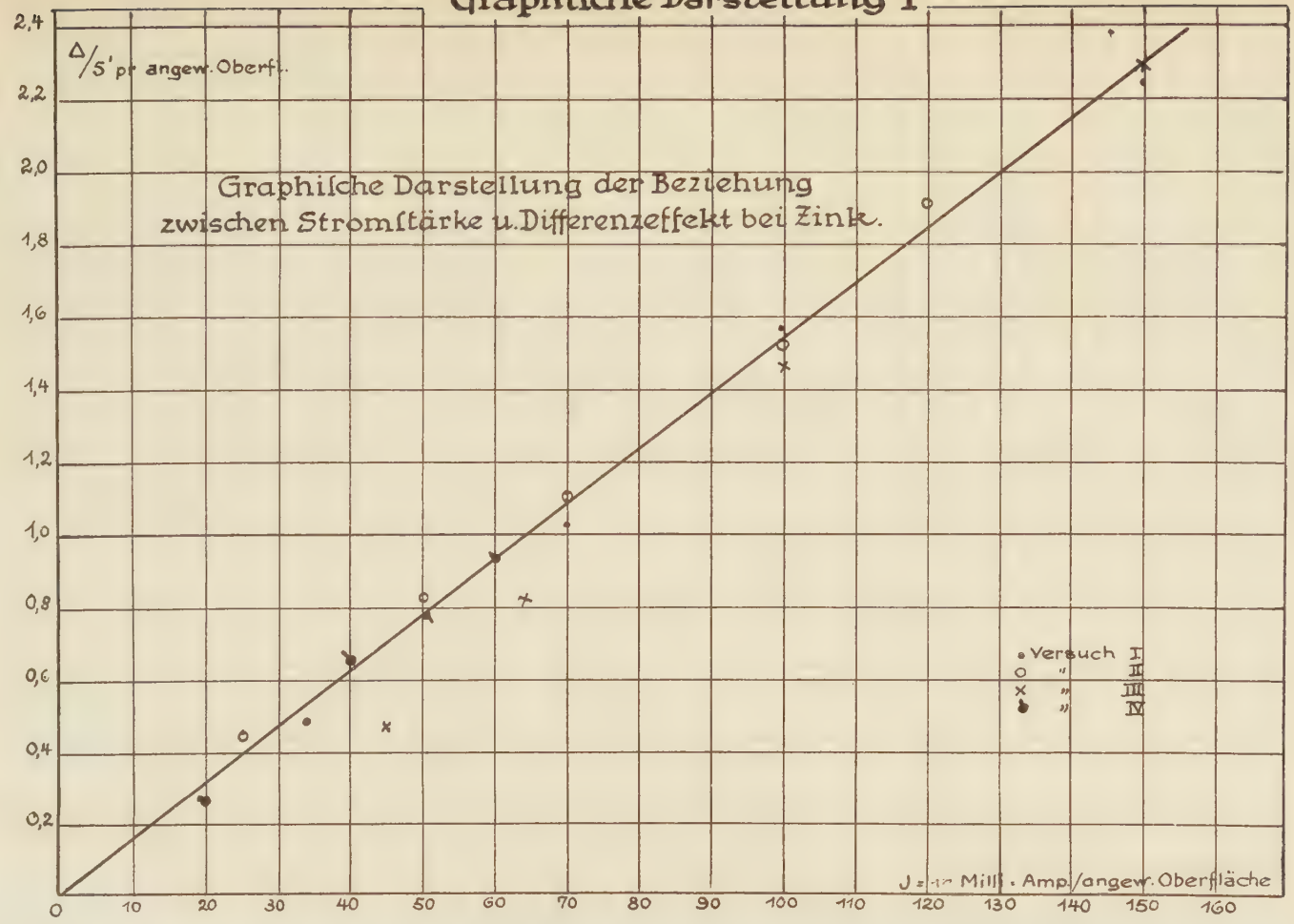
Tabelle 6: Versuch 3: Kombination von Zink und Platin.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/5'
5	9,00			
"	9,05			
"	9,10			
"	12,05	150	5,23	2,30
"	12,10	150	5,23	
"	12,18	150	5,23	
"	9,26			
"	9,26			
"	9,31			
"	11,39	100	3,49	1,47
"	11,43	100	3,49	
"	11,34	100	3,49	
"	10,53	45	1,57	0,47
"	10,58	45	1,57	
"	10,58	45	1,57	
"	10,58	45	1,57	
"	11,00	64	2,23	0,83
"	10,96	64	2,23	
"	10,90	64	2,23	
"	9,67			
"	9,60			

Tabelle 7: Versuch 4: Kombination von Zink und Kupfer.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/5'
5	10,42			
"	10,51			
"	10,51			
"	10,54			
"	11,80	60	2,06	0,94
"	11,94	60	2,06	
"	12,11	60	2,06	
"	11,13			
"	11,13			
"	11,13			
"	11,98	40	1,40	0,66
"	12,05	40	1,40	
"	12,13	40	1,40	
"	11,49			
"	11,62			
"	11,80			
"	12,38	20	0,70	0,27
"	12,38	20	0,70	
"	12,11			

Graphische Darstellung 1



Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/5'
5	12,11			
"	13,05	50	1,74	0,78
"	13,27	50	1,74	
"	12,32			
"	12,30			

Tabelle 8: Zusammenstellung der Differenzeffekte bei den Zinkkombinationsversuchen.

Stromstärke I	Δ/5' der Versuche 1	2	3	4
155		2,39		
150	2,25		2,30	
120		1,92		
100	1,56	1,53	1,47	
70	1,03	1,11		
64			0,83	
60				0,94
50	0,78	0,84		0,78
45			0,47	
40				0,66
34	0,51			
25		0,45		
20				0,27

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der ersten Untersuchungsreihe bringt die graphische Darstellung 1. Es besteht, wie aus dieser hervorgeht, ein linearer Zusammenhang zwischen dem Differenzeffekt und der Stromstärke. Die Beobachtungsdaten sind in regelloser Streuung um eine Mittellinie gruppiert. Man könnte vermuten, daß mit der weiteren Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit eines der Reaktionsteilnehmer kollidiere, somit die beobachtete Differenz in Diffusionsvorgängen ihren Ursprung hätte. Nun zeigen aber die vorgelegten Versuche schon Reaktionsgeschwindigkeiten der reinen Zinkplatte, bei denen die entwickelte Wasserstoffmenge größer ist als die Gasung anderer Versuchewährend der Kompinationsperiode, und trotzdem ist das Differenzphänomen in beiden Fällen das gleiche. Es scheiden deshalb Diffusionsvorgänge für die Erklärung des Effektes aus. Da andererseits das Faraday'sche Gesetz für die Fremdmetallseite erfüllt ist, muß es sich um eine an der Zinkseite mit der Stromstärke zusammenhängende Hemmung der Reaktion des reinen Zinks handeln.

Ich habe mir daraufhin die Frage vorgelegt, ob es sich um eine allgemeine Erscheinung bei der Auflösung von Metallen handele, und zu diesem Zwecke die Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium in Natronlauge untersucht. Lauge wurde deshalb gewählt, weil nach heutiger Kenntnis der Aluminiumreaktionen hier die Möglichkeit von Oxydschicht- oder besser Deckschichtstörung fortfällt. Die Aluminiumoberfläche wurde im gleichen geschmirgelten Zustande wie beim Zink angewandt. Die Verunreinigungen des Aluminiums* betrugen 0,16% Eisen und 0,03% Silicium.

C. Auflösung von Reinaluminium.

Tabelle 9: Feststellung des Differenzeffektes am Aluminium und Festlegung seiner Abhängigkeit von der Stromstärke.

Vorversuch: Kombination von Aluminium und Platin in $\frac{n}{2}$ NaOH.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/10'	Δ/5'	$V_0/5'$
10	3,83					
„	3,85					
„	3,81					
„	3,81					1,90
„	4,46	40	2,81			
„	4,46	40	2,81	2,19	1,10	
„	4,43	40	2,81			
„	3,86					1,93
„	4,10					
„	4,04					
„	4,24					2,12
„	4,52	21	1,40			
„	4,57	21	1,40	1,14	0,57	
„	4,61	21	1,40			
„	4,38					2,19
„	4,40					

* Der I. C. Farbenindustrie sei an dieser Stelle bestens gedankt für die freundliche Ueberlassung des reinen Aluminiums. Die Angaben über die enthaltenen Verunreinigungen stammen von der Lieferfirma.

Tabelle 10: Versuch 1: Kombination von Aluminium und Platin in n-NaOH.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	V_i	Δ/10'	Δ/5'	V_0/5'
10	5,29					
,,	5,55					
,,	5,64					
,,	5,73					2,86
,,	6,61	71	4,96	4,12	2,06	
,,	6,61	71	4,96			
,,	5,82					2,91
,,	6,03					
,,	6,05					
,,	6,12					3,06
,,	6,88	71	4,96	4,11	2,05	
,,	7,01	71	4,96			
,,	6,08					3,04
,,	6,12					
,,	6,17					3,08
,,	6,52	35	2,44	2,13	1,06	
,,	6,52	35	2,44			
,,	6,25					3,12
,,	6,35					
,,	6,40					3,20
,,	6,77	35	2,44	2,04	1,02	
,,	6,77	35	2,44			
,,	6,35					3,17
,,	6,40					3,20
,,	6,58	20	1,40	1,25	0,62	
,,	6,52	20	1,40			
,,	6,40					3,20
,,	6,40					

Tabelle 11: Versuch 2: Kombination von Aluminium und Platin in n-NaOH.

Zeit-intervall in Minuten	Vo	I	Vi	Δ/10′	Δ/5′	V_0/5′
15	6,81					
,,	6,81					2,27
,,	8,40	65,5	6,85	5,27	1,76	
,,	8,36	65,5	6,85			
,,	6,80					2,27
,,	6,85					
,,	6,80					2,27
,,	8,40	65,5	6,85	5,25	1,75	
,,	8,36	65,5	6,85			
,,	6,76					2,25
,,	6,90					
,,	7,05					
,,	7,26					
,,	7,26					2,42
,,	7,62	31	3,24	2,85	0,95	
,,	7,68	31	3,24			
,,	7,26					2,42
,,	7,35					2,45
,,	7,90	31	3,24	2,80	0,93	
,,	7,85	31	3,24			
,,	7,51					2,50
,,	7,72					
,,	7,81					2,60
,,	8,72	50	5,23	4,29	1,43	
,,	8,68	50	5,23			
,,	7,72					2,57
,,	7,81					2,60
,,	8,44	40	4,18	3,52	1,17	
,,	8,49	40	4,18			
,,	7,81					2,60
,,	7,80					

Graphische Darstellung 2:

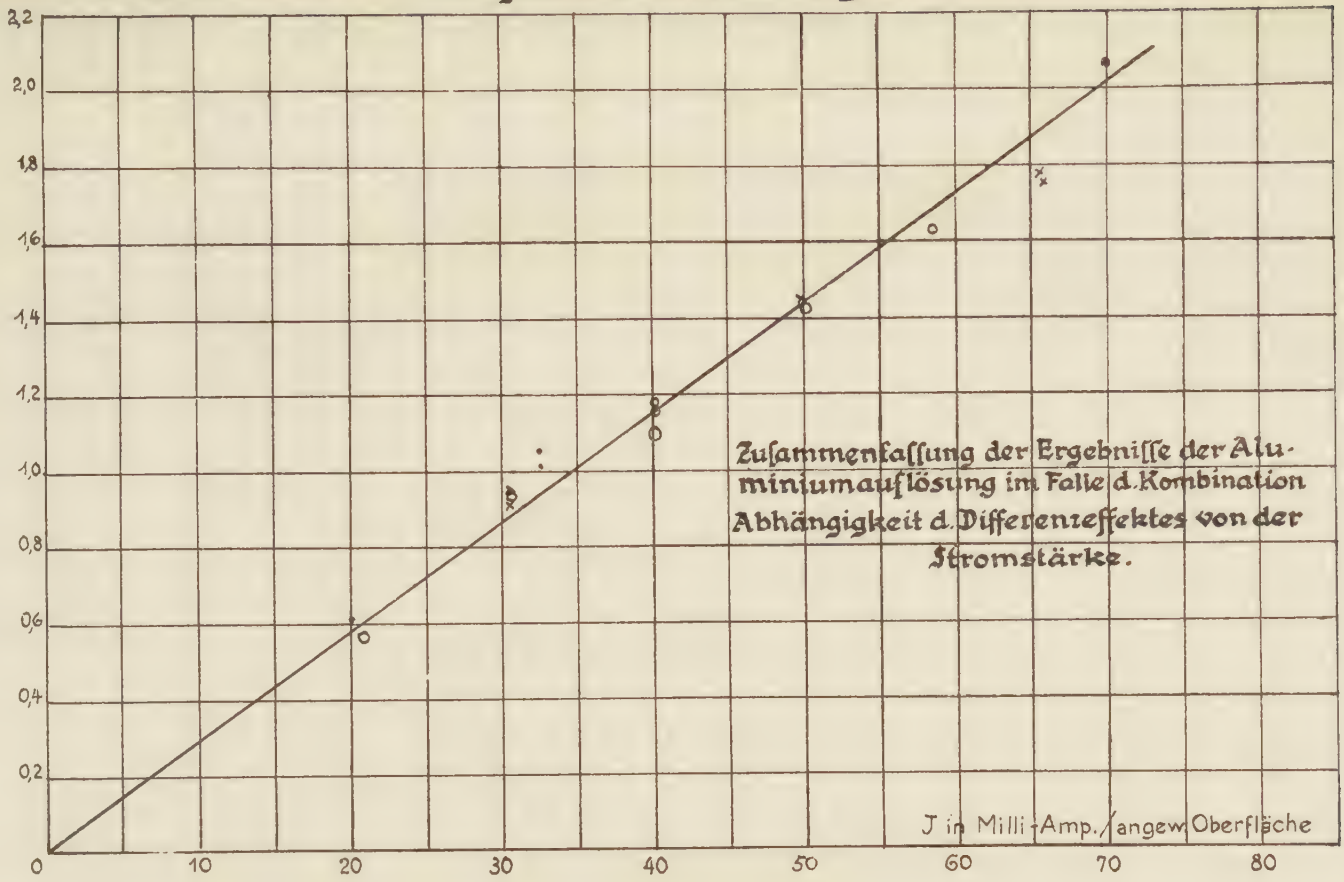


Tabelle 12: Versuch 3: Kombination von Aluminium und Platin in n-NaOH.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/15'	Δ/5'	Δ/5'
15	6,50					
„	6,50					2,17
„	7,10	40	4,18	3,56	1,18	
„	7,15	40	4,18			
„	6,52					2,18
„	6,53					2,18
„	7,21	40	4,18			
„	7,24	40	4,18	3,52	1,17	
„	6,60					2,20
„	6,80					
„	6,95					
„	7,05					2,35
„	8,02	50	5,23	4,30	1,43	
„	7,97	50	5,23			
„	7,10					2,36
„	7,14					2,38
„	8,15	50	5,23	4,25	1,42	
„	8,10	50	5,23			
„	7,15					2,38
„	7,25					
„	7,30					
„	7,46					2,49
„	8,61	58	6,07	4,90	1,63	
„	8,65	58	6,07			
„	7,46					2,49
„	7,90	31	3,24	2,82	0,94	
„	7,50					2,50
„	7,50					

Wie die Zusammenfassung durch die graphische Darstellung ergibt, ist die gleiche Gesetzmäßigkeit, die sich zwischen Stromstärke und Differenzeffekt beim Zink bemerkbar machte, auch beim Aluminium, und zwar in noch verstärktem Maße, anzutreffen. Da hier wie dort strenge lineare Abhängigkeit zwischen Δ und I auftritt, so scheint es sich um eine allgemeine Erscheinung bei der Auflösung von Metallen in Gegenwart von fremden Metallen zu handeln.

Versuche, die mit Aluminium in Salzsäure angestellt wurden, gaben ein wesentlich anderes Bild. Anstelle eines negativen Differenzeffektes konnte eine positive ‹katalytische› Beschleunigung festgestellt werden. Zugleich war die Lösung der Grundplatte

nach der Kombination gegen ihren Anfangswert stark verschoben und ging nur langsam im Verlaufe von 1—2 Stunden annähernd auf diesen zurück. In allen sonstigen Versuchen, sowohl mit Zink in $\frac{n}{2}$-HCl, wie mit Aluminium in n-NaOH, war ein langsames stetiges Ansteigen der Grundreaktion zu bemerken. Die Ursache dieses abnormen Verhaltens von Aluminium in Salzsäure ist, wie ich vermute, in Deckschichtbildung zu erblicken. Diese Schicht wird durch die katalytische Wirkung des Fremdmetalls zerstört, und damit verbunden ist eine wesentlich größere Eigenreaktionsgeschwindigkeit der Grundplatte. Nach Aufhebung der Kombination erfolgt sodann erneute Schichtbildung mit einem Rückgang der entwickelten Wasserstoffmenge. In den beiden folgenden Bildern 5 und 6 prägt sich in der Verschiedenheit der Oberflächenstruktur, obwohl die Platten nur 2 mm voneinander geschnitten sind, deutlich das grundverschiedene Verhalten des Aluminiums in den beiden Reagenzien aus. Das dem Laugenangriff ausgesetzte Metall ist spiegelblank, während das von Säure korrodierte grau-schwärzlich ist (Deckschichtbildung). Nur einzelne silberglänzende Stellen finden sich in der Platte.

D. Zusammenhang des Differenzeffektes mit der Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Zinks.

Aus den vorliegenden Daten ergab sich sowohl für Zink wie für Aluminium eine Unabhängigkeit des beobachteten Phänomens von der Eigenreaktionsgeschwindigkeit beider Metalle. Setzt man daher die Differenz als konstant an und extrapoliert auf die Eigengeschwindigkeit Null, dann müßte eine Nichterfüllung des Faraday'schen Gesetzes eintreten. Im anderen Falle müßte sich eine Abhängigkeit von der Grundreaktion des in Lösung gehenden Metalls herausstellen, und dann müßten — das ist die einzige Möglichkeit, die übrigbliebe — sich die von mir beobachteten Differenzeffekte als Grenzwerte herausstellen, die bei steigender Reaktionsgeschwindigkeit schließlich erreicht werden.

Um dies nachzuweisen, wurde anstelle der geschmirgelten Platte eine auf der Drehbank sorgfältig blank gedrehte Versuchsscheibe verwandt. Ich benutzte somit die Induktionsperiode sich lösender Metalle und konnte bei konstant gehaltener Kombinationsstromstärke infolge der allmählich ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit bequem den Zusammenhang zwischen Eigenreaktionsgeschwindigkeit und Differenzeffekt bei konstanter Stromstärke feststellen.

Tabelle 13: Feststellung des Zusammenhangs zwischen Differenzeffekt und Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Zinks.

Versuch 1: Kombination von Zink und Platin in $\frac{n}{2}$-HCl-

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	V_i	$\Delta/10'$	$\Delta/5'$	$V_0/5'$
10	1,45					
,,	7,75	100	7,00	0,70	0,35	0,72
,,	8,38	100	7,00			
,,	2,82			1,44	0,72	1,41
,,	2,88					
,,	2,82					
,,	8,56	100	7,00	1,26	0,63	1,41
,,	9,24	100	7,00			
,,	4,24			2,00	1,00	2,12
,,	4,23					
,,	4,23					
,,	9,54	100	7,00	1,69	0,85	2,11
$\frac{1}{2}$ Stunde Versuchsunterbrechung mit eingeschalteter Kombination.						
10	11,82	100	7,00	2,70	1,35	3,76
,,	7,52					
2 Stunden Versuchsunterbrechung.						
10	8,61					
,,	13,00	100	7,00	2,61	1,30	4,30
,,	13,32	100	7,00			
,,	9,11			2,79	1,39	4,55
,,	9,16					
,,	13,32	100	7,00	2,84	1,42	4,58
,,	13,97	100	7,00			
,,	9,82			2,85	1,42	4,91
,,	9,82					
14 Stunden Versuchsunterbrechung.						
5	5,98					
,,	5,98				1,48	5,98
,,	8,00	100	3,50			
,,	8,05	100	3,50		1,45	6,00
,,	6,00					
,,	6,00					

Tabelle 14: Versuch 2: Kombination von Zink und Platin in $\frac{n}{2}$-HCl. Zusammenhang zwischen Eigenreaktionsgeschwindigkeit und Differenzeffekt bei verschiedenen Werten von I.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/10'	Δ/5'	V_0/5'
10	0,99					
"	7,50	100	7,00	0,49	0,25	0,50
"	6,16	60	4,18			
"	3,16			1,18	0,59	1,58
"	3,05					
"	2,94					1,47
"	6,03	60	4,18	1,09	0,54	
"	6,31	60	4,18			
"	3,70			1,57	0,78	1,85
"	3,70					
"	3,75					
"	3,70					1,85
"	9,22	100	7,00	1,48	0,74	
"	9,58	100	7,00			
"	4,97			2,39	1,19	2,48
"	4,97					2,48
"	7,77	60	4,18	1,38	0,69	
"	8,20	60	4,18			
"	5,69			1,67	0,83	2,84
$1^1/_2$ Stunden Versuchsunterbrechung.						
10	6,35					
"	6,35			2,35	1,17	3,17
"	11,00	100	7,00			
"	11,59	100	7,00	2,44	1,22	
"	7,03					3,51
"	6,97					3,48
"	9,53	60	4,18	1,62	0,81	
"	9,81	60	4,18			
"	7,47			1,84	0,92	3,73
2 Stunden Versuchsunterbrechung.						
10	10,09					
"	10,04					5,02
"	14,31	100	7,00	2,73	1,36	
"	14,50	100	7,00			
"	10,50			3,00	1,50	5,25
"	10,52					5,26
"	12,93	60	4,18	1,77	0,88	
"	13,23	60	4,18			
"	11,02			1,97	0,98	5,51
3 Stunden Versuchsunterbrechung.						

Fortsetzung der Tabelle 14.

Zeit-intervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/15′	Δ/5′	V_0/5′
10	13,30					
„	17,37	100	7,00	2,93	1,46	6,65
„	17,47	100	7,00			
„	13,45			2,98	1,49	6,72
„	13,37					6,68
„	15,66	60	4,18	1,89	0,94	
„	15,70	60	4,18			
„	13,40			1,88	0,94	6,70

Tabelle 15: Versuch 3: Kombination von Zink und Platin in $\frac{n}{2}$ - HCl

Zusammenhang zwischen Eigenreaktionsgeschwindigkeit und Differenzeffekt bei verschiedenen Werten von I.

Zeit-intervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/10′	Δ/5′	V_0/5′
10	0,97					
„	4,69	60	4,18	0,46	0,23	0,49
„	8,98	120	8,36			
„	2,38			1,76	0,88	1,19
„	2,34					1,17
„	5,55	60	4,18	0,97	0,49	
„	5,79	60	4,18			
„	2,77			1,16	0,58	1,38
„	2,80					
„	2,80					1,40
„	9,58	120	8,36	1,58	0,79	
„	10,12	120	8,36			
„	4,05			2,29	1,15	2,02

20 Minuten später.

10	3,92					
„	10,30	120	8,36	1,98	0,99	1,96
„	10,88	120	8,36			
„	5,11			2,59	1,29	2,55
„	4,99					
„	4,76					2,38
„	9,82	100	7,00	1,94	0,97	
„	10,70	100	7,00			
„	5,90			2,20	1,10	2,95

$1^1/_2$ Stunden Versuchsunterbrechung.

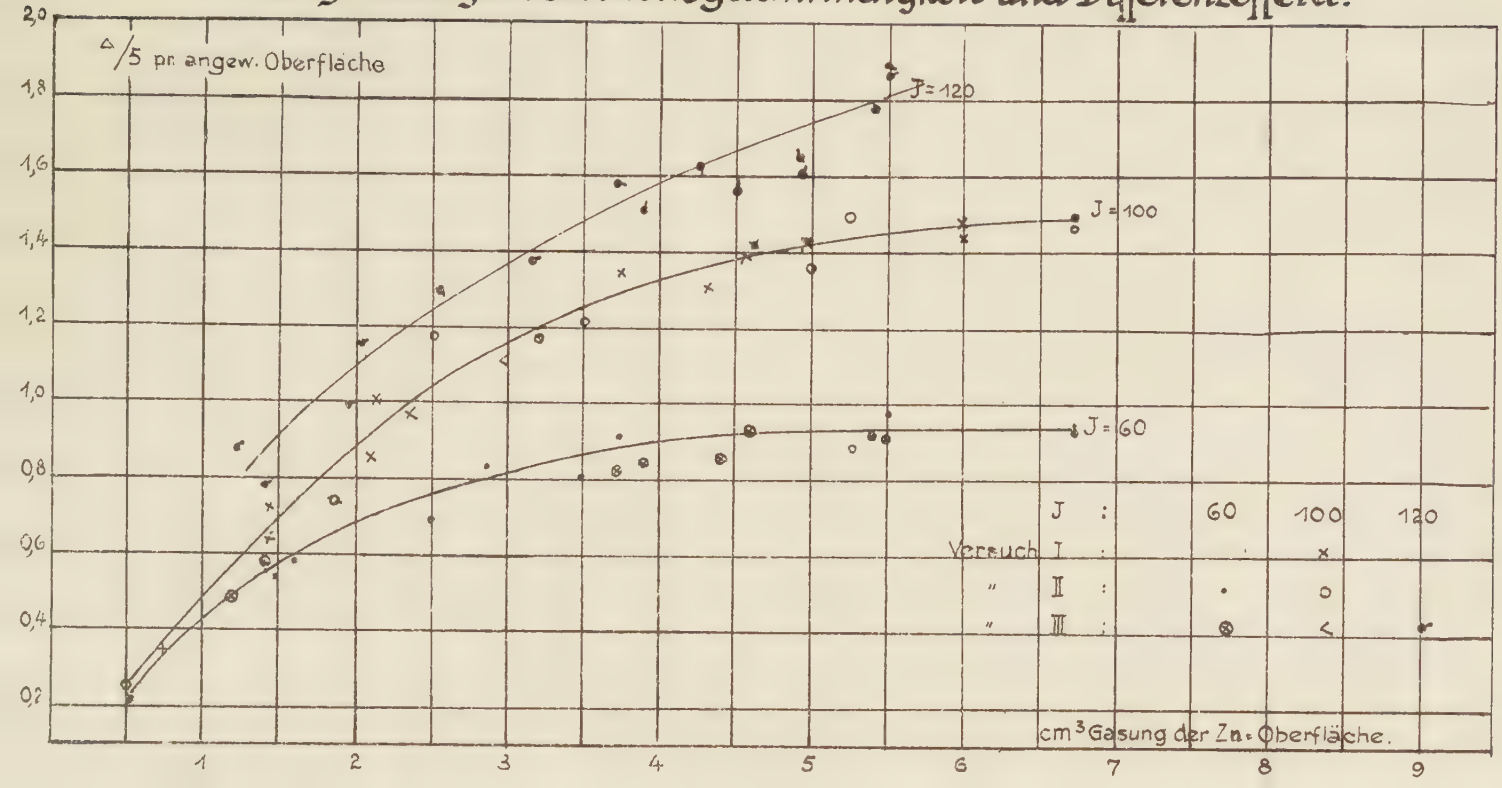
Fortsetzung von Tabelle 15.

Zeitintervall in Minuten	V_0	I	Vi	Δ/10'	Δ/5'	V_0/5'
10	6,34			2,75	1,37	3,17
"	11,95	120	8,36			
"	12,60	120	8,36	3,16	1,58	
"	7,40					3,70
"	7,40			1,63	0,81	3,70
"	9,95	60	4,18			
"	10,26	60	4,18	1,67	0,84	
"	7,75					3,87
"	7,81			3,02	1,51	3,90
"	13,15	120	8,36			
"	13,65	120	8,36	3,25	1,62	
"	8,54					4,27
"	8,73			1,70	0,85	4,36
"	11,21	60	4,18			
"	11,45	60	4,18	1,89	0,94	
"	9,16					4,58
"	8,89			3,12	1,56	4,45
"	14,13	120	8,36			
"	14,83	120	8,36	3,30	1,65	
"	9,77					4,89
"	9,86			3,20	1,60	4,93
"	15,02	120	8 36			
"	15,67	120	8,36	3,56	1,78	
"	10,87			1,85	0,92	5,43
"	13,20	60	4,18			
"	13,38	60	4,18	1,80	0,90	
"	11,00					5,50
"	11,00			3,78	1,89	5,50
"	15,58	120	8,36			
"	15,67	120	8,36	3,80	1,90	
"	11,11					5,55

Die Vermutung, daß eine Abhängigkeit des Effektes von der Grundreaktionsgeschwindigkeit der Zinkplatte besteht, hat sich in der Tat bestätigt. Wie das graphische Bild 3 ergibt, streben die Kurven einem Grenzwerte zu. Vergleicht man die durch diese besonderen Versuche festgelegten Daten mit denjenigen der Auflösungsversuche der Zinkserie bei den entsprechenden Stromstärken, so ergibt sich, daß jene bereits im Grenzwertgebiete lagen und mit den hier festgelegten Daten in guter Uebereinstimmung stehen. Unterwirft man die aus den experimentellen Kurven sich ergebenden Mittelwerte einer Durchsicht auf die prozentuale Aenderung,

Graphische Darstellung 3.

Zusammenstellung der Ergebnisse betreffend den Zusammenhang von Eigenreaktionsgeschwindigkeit und Differenzeffekt.



die die Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Zinks bei Belastung mit einer bestimmten Stromstärke (z. B. I=100) erfährt, so ist ersichtlich, daß die stärkste Beeinflussung bei kleiner Gasung der Grundplatte vorliegt. Diese Tatsache wird uns bei der späteren theoretischen Betrachtung (s. Abschnitt V.) noch beschäftigen.

Tabelle 16: Prozentuale Aenderung der Grundgasung. I = 100.

V_0:	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
$\Delta/5'$:	0,25	0,49	0,90	1,17	1,33	1,42	1,47	1,49
% von V_0:	50%	49%	45%	39%	32%	28,4%	24,5%	21,3%

Damit hat sich herausgestellt, daß, falls «Reaktionskatalyse» durch Fremdmetalle eintritt, eine Abweichung von der auf Grund des Faraday'schen Gesetzes zu erwartenden theoretischen Erhöhung besteht. Diese Abweichung ist 1) bei konstanter Stromstärke funktionell mit der Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Metalls verbunden und strebt mit steigender Eigenreaktionsgeschwindigkeit einem Grenzwerte zu; sie zeigt 2) eine lineare Abhängigkeit der Grenzwerte von der Stromstärke.

Sowohl die Tatsache der Eigenreaktionsgeschwindigkeit, als auch die hier dargelegten Phänomene sind bis jetzt noch nie bei der Auflösung von Metallen berücksichtigt worden. Es ist daraus ersichtlich, daß die Frage heterogener Metallreaktionen eine wesentlich kompliziertere Erscheinung ist, als sie im ersten Ansatz von Ericson-Aurén und Palmaer, wie bei den Bestätigungen von Centnerszwer, angenommen worden ist.

E. Vorläufige Potentialmessungen an den Versuchsscheiben.

Mit der im vorigen Abschnitt beobachteten Feststellung tauchte die Vermutung auf, ob sich nicht vielleicht der Effekt in einer ausgeprägten Aenderung des Zinkpotentials bemerkbar machte. Zu diesem Zweck wurde versucht, mittels einer Haber-Luggin'schen Kapillare* gegen eine Normalkalomelelektrode das Plattenpotential nach einer der üblichen Kompensationsmethoden zu messen. Die hier aufgefundenen Resultate gehören zu dem unter Abschnitt B Tabelle 5, Versuch 2, wiedergegebenen Kombinationsversuch.

Tabelle 17: Zinkplattenpotentiale.

Stromstärke I in Milliampere	Zinkpotentiale ε_h in Volt.			
0	0,780	0,779	0,779	0,780
25	0,777	0,777	0,778	—
50	0,776	0,776	0,776	0,776
70	0,775	—	0,775	—
100	0,774	—	—	0,774
120	0,772	0,773	—	0,772

* Loc. cit. Fußnote 11.

Diese Messungen, die aus dem Gebiete des Grenzwertes des Effektes stammen, zeigen also bei Strombelastung Aenderungen um einige Millivolt. Da man berechtigt ist, in erster Annäherung die Konzentrationsänderungen in der Reaktionsgrenzschicht vor und während der Kombination äquivalent den Gasungen in beiden Perioden zu setzen, woraus sich die Konzentrationspolarisation ermitteln läßt, so muß sich auf diesem Wege feststellen lassen, ob darüber hinaus noch eine Aenderung des Potentials vorliegt, die dann ihre Ursache in auftretender chemischer Polarisation haben müßte.

Bezeichnen wir mit $\Delta\varepsilon$ die Aenderung des Potentials auf Grund der Konzentrationsverschiebung in der Grenzschicht, dann ergibt sich nach der Nernst'schen Formel:

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad \text{oder} \quad \Delta\varepsilon = \frac{0{,}0002T}{2} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2} .$$

Dann ist $c_1 c_2 = v_0/v'_0$ das Verhältnis der Wasserstoffmengen während und vor der Kombination. Es errechnet sich auf Grund des Versuches Tabelle 5 $\Delta\varepsilon$ wie folgt:

I	:	0	50	70	100	120
Zinkpotential (Volt)	:	0,780	0,776	0,775	0,774	0,772
Zn-Pot.-Aenderung $\Delta\varepsilon$	:	0	0,004	0,005	0,006	0,008
$\Delta\varepsilon$ (berechnet)	:	0	0,002	0,002	0,003	0,004
Restbetrag	:	0	0,002	0,003	0,003	0,004

Wenn man hinsichtlich der Exaktheit des Restbetrages auch noch Zweifel hegen kann, so erkennt man doch deutlich eine Abhängigkeit von I. Es scheint also, daß neben der erwarteten Konzentrationspolarisation sich noch andere potentialbestimmende Faktoren bemerkbar machen. Daraus ist zu entnehmen, daß wir im Phänomen der Metallauflösung alle bei anodischem Inlösunggehen vorliegenden Erscheinungen vertreten haben.

Anschließend an die Potentialmessungen des Zinks sind kurz die Potentiale der Fremdmetalle nach der gleichen Methode gemessen worden. Es wurde festgestellt, daß sich hier die für Ueberspannungspotentiale typische logarithmische Abhängigkeit von der Stromstärke zeigte. Damit ist experimentell nachgewiesen, daß für den Fall der Metallauflösung in Gegenwart von Fremdmetallen für letztere ihr von der Stromstärke abhängendes Ueberspannungspotential als bestimmend in die sich bildende kurz geschlossene Kette eingeht.

Es folgen die Potentialmessungen für Kupfer und Platin.

Tabelle 18: Potentialmessungen an Kupfer.

Stromstärke I in Milliampere	Potentiale ε_h in Volt.		
2	0,316	0,315	—
5	0,350	0,352	0,359
10	0,386	0,387	0,392
15	0,400	0,398	0,405
30	0,423	0,419	0,430
45	0,437	0,436	—
60	0,460	0,462	0,467

Potentialmessungen an Platin.

Stromstärke I in Milliampere	Potentiale ε_h in Volt.		
0	0,033	0,031	0,033
2	0,051	—	—
5	0,056	0,055	0,055
15	0,065	0,064	0,066
30	0,070	0,070	0,070
60	0,078	0,076	0,078
85	0,080	0,081	—
120	0,085	0,083	0,086

V. Theoretische Betrachtungen.

Die Geschwindigkeit heterogener Reaktionen wird nach den experimentellen Ergebnissen beherrscht durch die von Nernst [12]) aufgestellte Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{k} \cdot F \cdot (C - x),$$

falls die Reaktion an der Grenze von Metall und Elektrolyt momentan verläuft. Es bedeutet D: den Diffusionskoeffizienten, k: die Dicke der Grenzschicht, F: die Oberfläche, C—x: die jeweils vorhandene Konzentration. Wie aus den Untersuchungen von Brunner[13]) hervorgeht, trifft obige Gleichung auf die Zinkauflösung nicht zu; das bedeutet mit anderen Worten, daß Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit zusammenwirken. Es besteht hier vermutlich ein ursächlicher Zusammenhang mit der chemischen Polarisation des Wasserstoffs am Zink. Die Bildung des gasförmigen Wasserstoffs ist im Gegensatz zum Elektronenaustausch, der sich (wie aus anderen Erscheinungen hervorgeht) an der Grenzfläche momentan abspielt, eine Reaktion (und hier die einzige Reaktion), die eine endliche Geschwindigkeit besitzt. Damit ist das Moment geschaffen, durch welches der Gültigkeitsbereich obiger Gleichung überschritten wird und hier liegt der Grund, warum bei Metallen hoher Ueberspannung, d. h. bei relativ kleiner Molisierungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, die Nernst'sche Formel versagt.[14])

Aus thermodynamischen Gründen ist nun die Voraussetzung für das Inlösunggehen von Metallen unter Wasserstoffentwicklung die Gleichung

$$p_{Me} - p^{H}_{\ddot{u}Me} > 0,$$

d. h. es muß die Differenz von Metallpotential (p_{Me}) und seinem Wasserstoffpolarisationspotential ($p^{H}_{\ddot{u}Me}$) größer sein als Null. Diese Differenz stellt die freie Energie dar, die für die Reaktion zur Verfügung steht; mit ihr muß irgendwie funktionell die pro Zeit- und Flächeneinheit entwickelte Wasserstoffmenge verbunden sein. Betrachten wir zunächst einmal die potentialbestimmenden Faktoren des sich auflösenden Zinks, so müssen wir festhalten, daß hier die gleichen Faktoren maßgebend sind, wie bei sich auflösenden Anoden. Das Ruhepotential des Zinks, $p_{o\,Zn}$, wird verschoben durch auf-

[12] Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 56 (1904).
[13] Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 81 (1904); dto. **51**, 95 (1905).
[14] Siehe die Ausführungen im Nernst'schen Lehrb. d. theor. Chem 11—15. Aufl. Seite 670 und 871.

tretende Ionenpolarisation. Diese selbst ist zusammengesetzter Natur, sie besteht aus 1) reiner Konzentrationspolarisation, und 2) chemischer Polarisation.* Somit ergibt sich das Zinkpotential zu:

$$p_{Zn} = p_{0Zn} - p_{\Sigma pol.}$$

(wobei $p_{\Sigma pol.}$ der gesamte Polarisationseffekt ist).

Definieren wir nun als »Triebkraft der Reaktion« den Potentialwert $K_1 = (p_{0Zn} - p_{\Sigma pol.} - p^{H}_{\ddot{u}Zn})$, so darf man die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer und derselben Reaktion dieser Größe proportional setzen. Folglich kommt für die treibende Kraft der Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Zinks folgende Größe in Frage:

$$K_1 = (p_{0Zn} - p_{\Sigma pol.} - p^{H}_{\ddot{u}Zn}) > 0.$$

Ihr proportional geht das Zink z. B. mit a cm³ pro Oberflächen- und Zeiteinheit in Lösung. Kombiniert man jetzt die sich auflösende Zinkplatte mit dem Fremdmetall, um den katalytischen Effekt auf die Auflösung des Zinks festzustellen, so fließt durch den Schließungsbogen ein Strom von der Stromstärke I, der sich errechnen lassen muß als Quotient aus der Differenz Zinkpotential minus Fremdmetallpotential, dividiert durch den Widerstand des Systems. Dieser Stromstärke proportional müßte die Vermehrung des Wasserstoffs bei der Reaktion sein. Wie soeben gesagt, gast die Versuchsplatte vor der Kombination mit a cm³, und sei die I proportionale Gasmenge b cm³, dann ist, falls keine Störung des Zinkpotentials durch die Kombination vorliegt, zu erwarten, daß die während der Kombination beobachtete Gasmenge c gleich a + b ist. Nun ist aber die tatsächlich beobachtete immer kleiner, d. h.

$$a + b - c = \Delta \qquad (\Delta > 0),$$

wobei Δ die Differenz zwischen theoretisch erwarteter und gemessener Gasung ausdrückt. Da das Faraday'sche Gesetz jedenfalls gilt, so liegt eine Verschiebung der die treibende Kraft bedingenden Größen am Zink vor. Legt man sich nun die Frage vor, welche Aenderungen die Kombination und demzufolge der vermehrte Umsatz an der sich auflösenden Zinkanode hervorrufen kann, so ist ersichtlich, daß eine doppelte Verschiebung eintreten wird. Der vermehrte Umsatz bedingt eine Zunahme der Konzentrationspolarisation und der mit ihr zwangsläufig verbundenen chemischen Polarisation. War das Polarisationspotential vor der Kombination $p_{\Sigma pol.}$, so ist es jetzt:

$$p_{\Sigma pol.} + \delta p_{\Sigma pol.}$$

wobei $\delta p_{\Sigma pol.}$ die Aenderung der Ionenpolarisation ist. Durch diese Zunahme der letzteren wird die treibende Kraft vermindert, d. h. die Gasmenge, die vom Zink allein entwickelt wird, geht zurück, was sich im beobachteten Differenzeffekt ausprägt. Zugleich tritt

* Man kann sich darunter zeitlich verlaufende Hydratationsvorgänge denken

vermutlich infolge des Gasungsrückgangs am Zink auch eine Verschiebung der Wasserstoffüberspannung an diesem auf. Es herrscht hier während der Kombination das Ueberspannungspotential:

$$p^{H}_{\ddot{u}Zn} - \delta p^{H}_{\ddot{u}Zn}$$

gegen dasjenige vor der Kombination: $p^{H}_{\ddot{u}Zn}$; dabei drückt $\delta p^{H}_{\ddot{u}Zn}$ die der Zinkionenpolarisation entgegengesetzte Verschiebung der Wasserstoffpolarisation am Zink aus. Es ist somit die treibende Kraft K_2 in der Kombinationsperiode gleich dem Ausdruck:

$$K_2 = p_0 Zn - (p\Sigma pol. + \delta p\Sigma pol.) - (p^{H}_{\ddot{u}Zn} - \delta p^{H}_{\ddot{u}Zn}) > 0.$$

Nun aber liegt aus anderweitigen Untersuchungen der Zusammenhang zwischen Polarisationspotential und Stromstärke vor, und zwar ist dieser für die Wasserstoffpolarisation als ein logarithmischer[15]) vollkommen sicher gestellt, und für die Metallionenpolarisation ist dieser Zusammenhang durch Messungen der Anodenpotentiale[16]) wahrscheinlich gemacht. Wir setzen daher versuchsweise:

$$\delta p\Sigma pol. = a' + k' . \lg I \quad \text{und} \quad \delta p^{H}_{\ddot{u}Zn} = a'' + k'' . \lg I,$$

und damit erhalten wir für K_2:

$$K_2 = p_0 Zn - (p\Sigma pol. + a' + k' . \lg I) - (p^{H}_{\ddot{u}Zn} - a'' - k'' . \lg I)$$

$$= p_0 Zn - p\Sigma pol. - p^{H}_{\ddot{u}Zn} - a' + a'' - k' . \lg I + k'' . \lg I,$$

und da

$$p_0 Zn - p\Sigma pol. - p^{H}_{\ddot{u}Zn} = K_1 \text{ ist,}$$

so ergibt sich für K_2:

$$K_2 = K_1 - a' + a'' - k' . \lg I + k'' . \lg I,$$

oder, wenn wir zusammenfassen:

$$K_2 - K_1 = a'' - a' + (k'' - k') . \lg I.$$

Setzen wir nun: $a'' - a' = A$ und $k'' - k' = B$, dann erhalten wir

$$\underline{K_2 - K_1 = A + B . \lg I.}$$

Es ist also die Aenderung der treibenden Kraft linear mit dem Logarithmus der Stromstärke verbunden. Macht man jetzt die Voraussetzung, die eine spätere experimentelle Prüfung erhärten soll, daß mit der treibenden Kraft auch das entwickelte Gasvolumen logarithmisch zusammenhängt, dann müßten ja auch die Verschiebung und der beobachtete Differenzeffekt in gleicher Weise verbunden sein. Wir setzen also:

[15]) Zeitschrift f. phys. Chem. **50**, 668 (1905).

[16]) Für reine Konzentrationspolarisation ist der Zusammenhang zwischen Stromstärke und Potential als logarithmischer erwiesen (s. Foerster, Elektrochem. wässeriger Lösungen (3. Aufl. S. 287); für die chemische Polarisation glaube ich diesen Tatbestand den Kurven an dem eben zitierten Orte S. 355 und 399 entnehmen zu dürfen.

$$K_2 - K_1 = M + N \cdot \lg \Delta \ .$$

Dabei bedeuten M und N Konstanten. Nun ergibt sich also:

$$A + B \cdot \lg I = M + N \cdot \lg \Delta \text{ oder:}$$

$$\lg \Delta = \frac{A - M}{N} + \frac{B}{N} \cdot \lg I.$$

Daraus folgt:

$$\underline{\Delta = X \cdot I^{Y}}$$

wobei X und Y Konstanten sind. Betrachtet man nun den Fall, daß Y gleich Eins ist, so besteht die Beziehung

$$\underline{\Delta = X \cdot I,}$$

d. h. es besteht Proportionalität zwischen Δ und I, wenn die Voraussetzung erfüllt ist, daß die Grundreaktionsgeschwindigkeit des reinen Zinks bei allen Stromstärken die gleiche ist. Dies aber ist eine Folgerung, die zu den Ergebnissen der Kombinationsversuche (s. graphische Darstellung 1 u. 2) für das Grenzwertgebiet durchaus paßt, die Streuung ist wahrscheinlich größtenteils durch verschiedene Eigenreaktionsgeschwindigkeit des Zinks bedingt. Damit glaube ich, aus theoretischen Ueberlegungen ersichtlich gemacht zu haben, daß die hier beobachteten Erscheinungen in Polarisationsverschiebungen ihre Ursache haben. Zugleich aber erweist die qualitative Uebereinstimmung zwischen theoretisch geforderten und experimentell gefundenen Ergebnissen, daß die einzige vorläufig eingeführte und einer experimentellen Bestätigung noch harrenden Annahme, die des logarithmischen Zusammenhangs zwischen treibender Kraft und entwickeltem Gasvolumen, Realität zu besitzten scheint.

Inwieweit Ueberlagerungen durch Diffussion hier noch mitsprechen, muß offen gelassen werden.

Mit der hier vorgetragenen Anschauung ist die auf Seite 33 dargelegte prozentuale Aenderung der Grundgasung in sehr guter qualitativer Uebereinstimmung; denn je geringer die Gasung der Grundplatte ist, desto größer muß die prozentuale Aenderung bei Kombination mit gleicher Stromstärke sein.

Man könnte behaupten, daß solche Polarisationsänderungen als bedeutungslos zu vernachlässigen seien; aber dann übersieht man den vorliegenden Tatbestand, denn es kommt auf Potentialdifferenzen und deren Verschiebung an. Bei der Größe der Zinküberspannung können Größen von wenigen Millivolt relativ große Aenderungen der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen. Zudem beweist die hier vorgelegte Uebereinstimmung theoretischer Betrachtungen und experimenteller Daten, daß ein solcher Zusammenhang tatsächlich vorhanden ist. Und somit ist klar, daß die von Ericson-Aurén und Palmaer aufgestellte Gleichung wesentliche Punkte übersehen hat, welche einerseits im Verlaufe der experimentellen Untersuchung diskutiert wurden, andererseits durch die hier klargelegte Bedeutung der Polarisation vollkommen

aufgehellt worden sind. Es mußten daher alle Versuche zur Prüfung dieser Theorie, wenn auch ihr methodisches Vorgehen meiner Meinung nach verfehlt war, zu einem negativen Ergebnis kommen. Wenn zwar die Palmaer'schen Untersuchungen Bestätigungen seiner Formel ergeben, so ist es nur als ein Zufall zu betrachten, der einerseits auf der rechnerischen Ermittlung der beiden Konstanten, andererseits auf dem geringen Zahlenmaterial beruht. Wie bekannt, ist ja auch die Uebereinstimmung bei Schwefelsäure nicht mehr befriedigend.

Gelingt es, den Zusammenhang zwischen Zinkpotential, Zinkpolarisation und Ueberspannung am Zink, sowie dem entwickelten Gasvolumen als logarithmisch experimentell festzulegen, dann beherrschen wir in gleichem Augenblick auf Grund unserer elektrochemischen Vorstellungen die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks bei Gegenwart von Fremdmetallen. Es muß die Aufgabe einer kommenden Untersuchung sein, diese Funktion zu ermitteln und zugleich mittels sorgfältiger Potentialmessungen die hier vorgetragene Theorie zu erhärten.

Wenn auch die vorgelegte Untersuchung nicht die endgültige Klärung des Problems ergeben hat, so hat sie doch mit Hülfe der Zerlegung dieser Reaktion in zwei getrennte Elektroden-Reaktionen experimentell und weiterhin theoretisch gezeigt, welche Größen bestimmend für den Stoffumsatz der Metallkorrosion bei Gegenwart von Fremdmetallen sind.

VI. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1) Die Auflösung reinen Zinks (Kahlbaum) in $\frac{n}{2}$-HCl ist Schwankungen unterworfen, deren Ursache wir nicht beherrschen.

2) Reinstes Zink besitzt eine bestimmte Auflösungsgeschwindigkeit, die vom Zustande seiner Oberfläche abhängt.

3) Für die an einem mit Zink kombinierten Fremdmetall abgeschiedene Wasserstoffmenge ist das Faraday'sche Gesetz erfüllt.

4) Der «katalytische» Einfluß der Fremdmetalle bleibt um einen ganz bestimmten Betrag hinter dem theoretisch zu erwartenden zurück; die Ursache dieser Differenz ist in Ionenpolarisation zu suchen.

5) Der Differenzeffekt der Kombination ist von der Grundreaktionsgeschwindigkeit abhängig und strebt einem Grenzwerte zu.

6) Der Differenzeffekt ist im Gebiete oberhalb dieses Grenzwertes linear mit der Stromstärke verknüpft.

7) Die Zinkpotentiale lassen auf Konzentrationspolarisation und chemische Polarisation schließen.

8) Das Fremdmetallpotential ist bestimmt durch die Ueberspannung des Wasserstoffs an dem Fremdmetall und die Abhängigkeit der Wasserstoffpolarisation von der Stromstärke.

9) Es wird eine theorethische Deutung der Erscheinungen versucht, welche die experimentellen Beobachtungen im wesentlichen richtig wiedergibt.

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1925 bis Ende Herbst 1926 im Marburger Physikalisch-Chemischen Institut ausgeführt. Herrn Prof. Dr. A. Thiel bin ich aufrichtigen Dank schuldig für die unermüdlichen Unterstützungen und seine stete Hilfsbereitschaft, die er mir in jeder Hinsicht erwies.

Herrn Prof. Dr. O. Weigel bin ich für sein lebhaftes Interesse und seine zahlreichen Anregungen zu Dank verpflichtet.

Herrn D. E. Baars danke ich für die mannigfachen Ratschläge, durch die er mich während meiner Arbeit gefördert hat.

Lebenslauf.

Am 26. Mai 1903 wurde ich, Johannes Eckell, als Sohn des Oberinspektors a. D. Johannes Eckell, in Hagen i. Westfalen geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit. Meine Kindheit verlebte ich in meiner Vaterstadt, wo ich von Ostern 1909 die Volksschule und seit dem Jahre 1913 die städtische Oberrealschule besuchte, die ich am 1. März 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Seit dem Sommersemester 1922 studiere ich Chemie. Von meiner Studienzeit verbrachte ich 5 Semester an der technischen Hochschule zu Darmstadt wo ich im Oktober 1924 die Diplom-Vorprüfung für Chemie bestand. Darauf ging ich im Wintersemester 1924 25 nach Marburg und bestand hier am 28. Februar 1925 das zweite Verbandsexamen. Von Mai 1925 bis Ende Herbst 1926 arbeitete ich im physikalisch-chemischen Institut an meiner Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren in Darmstadt: Berl, L. Wöhler, Finger, Stiasny, Moldenhauer, Rau, Zeisig, Schering, Baerwald und Frick,

in Marburg: A. Thiel, K. v. Auwers, Strecker, Weigel, Senftleben und Heidegger.

Ihnen bin ich für meine Ausbildung dankbar.

Bild 1

Bild 2

Bild 3

Bild 4

Bild 5
Vergr. 10×
Aluminium in Natronlauge

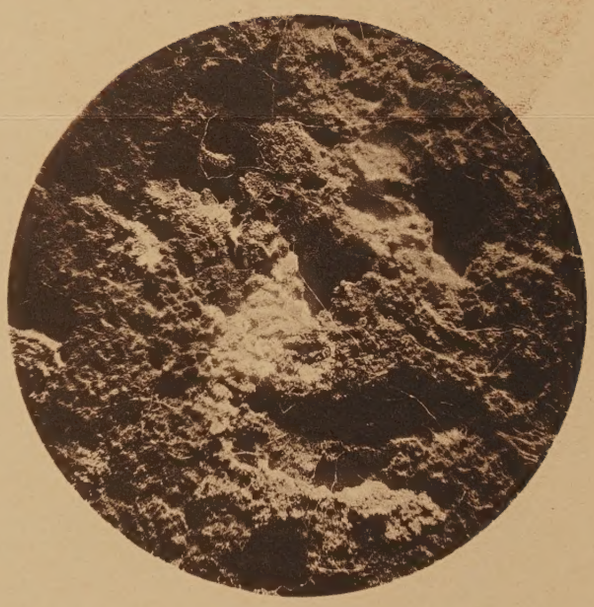
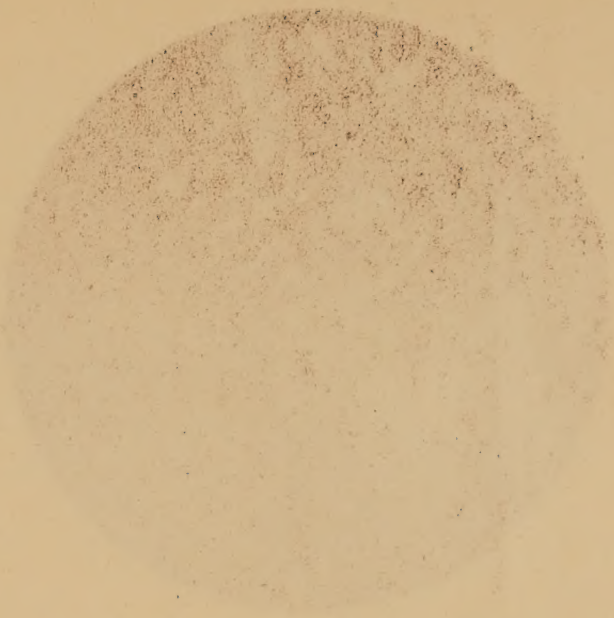
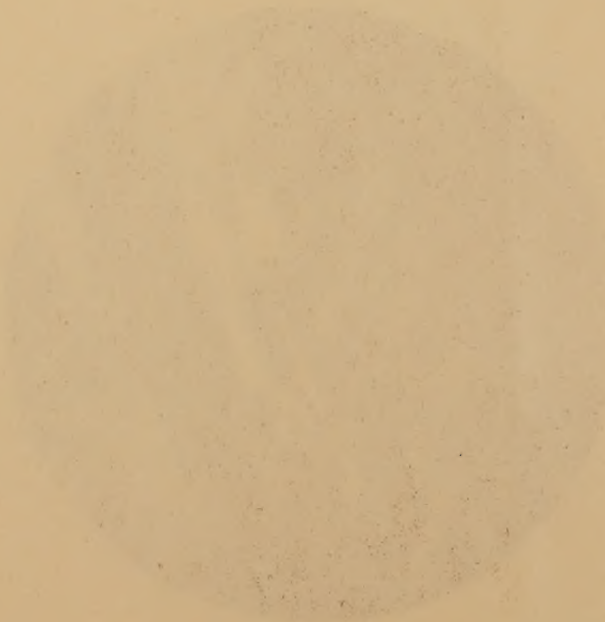



Bild 6
Vergr. 10×
Aluminium in Salzsäure